



0200

PATENT
ATTORNEY DOCKET NO.: 046601-5052

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Yuzuru FUKUDA)
Application No.: 09/604,002) Group Art Unit: Unassigned
Filed: June 26, 2000) Examiner: Unassigned
For: RECORDING LIQUID FOR INK)
PRINTERS AND METHOD FOR)
RECORDING IMAGES)

#3
Priority
Paper

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

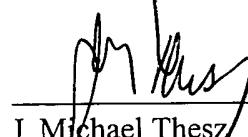
CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of 35 U.S.C. §119, Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 11-256916 filed September 10, 1999 for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, filed herewith is one certified copy of the Japanese application.

Respectfully submitted,

MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP


J. Michael Thesz
Reg. No. 40,354

Dated: July 24, 2000

MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP
1800 M Street, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202)467-7000

09/604002

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月10日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第256916号

出願人

Applicant(s):

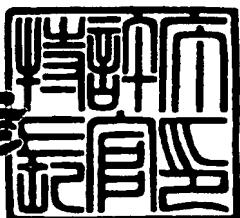
富士ゼロックス株式会社



2000年 6月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3044713

【書類名】 特許願
【整理番号】 N9900259
【提出日】 平成11年 9月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内
【氏名】 福田 譲
【特許出願人】
【識別番号】 000005496
【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100084995
【弁理士】
【氏名又は名称】 加藤 和詳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100085279
【弁理士】
【氏名又は名称】 西元 勝一
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクプリンタ用記録液及び画像記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子、および光硬化型樹脂を含有することを特徴とするインクプリンタ用記録液。

【請求項2】 記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、記録液として請求項1に記載のインクプリンタ用記録液を用いることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクプリンタ用記録液及び画像記録方法に関し、さらに詳細には、着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子及び光硬化型樹脂樹脂を含有するインクプリンタ用記録液、並びにそれを使用した画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ランニングコストが安くかつカラー化が容易な、コンピューター等の情報機器の出力装置として、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて紙などの記録体上に画像を記録する画像記録方法であるインクジェット方式や特公平6-102378号報等に開示されているアコースティック(音響)インクプリンティング(Acoustic Ink Printing)方式が注目されている。インクジェットプリンタ用の記録液としては、従来、水と染料を主成分とする染料水溶液が使用されてきたが、染料水溶液を用いるインクジェット方式は、ノズルから飛ばされた記録液が記録紙に付着したときに、記録液が記録紙上で滲み、これにより飛翔時に形成した記録液滴粒よりも著しく大きなドットになってしまったり、記録された画像の濃度が低く、画質が低いという問題があった。また、記録された画像の耐水性が低いため、水により容易に画像が滲んだり、画像が流れるという問題があった。さらに、耐光性が低く、太陽光等の光の照射により容易に画像が退色するという問題があった。

【0003】

インクジェットプリンタ用の記録液では染料水溶液のこれらの問題を解決するために、造膜性の樹脂微粒子を含有する記録液が提案されている。例えば、樹脂微粒子としてラテックスが添加された記録液が特公昭60-32663号公報に、カルボキシル基とノニオン親水性基を有する樹脂が水に分散された記録液が特開平5-239392号公報に、非架橋構造のビニル系高分子が添加された記録液が特開平5-255628号公報に、イオン性基を有するポリエステル粒子が添加された記録液が特開平6-340835号公報にそれぞれ開示されている。また、ポリエステル等の樹脂微粒子と架橋剤とが配合された記録液の該樹脂を記録体上で架橋させる技術が特公平7-47355号公報に開示されている。さらに、水溶性染料と紫外線を用いる技術が特開平10-305570号公報に開示されている。さらにまた、先に本発明者らは、着色剤と複数の微粒子を含有してなる記録液を特開平10-88045号公報および10-88056号公報に開示した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の特公昭60-32663号公報、特開平5-239392号公報、特開平5-255628号公報、特開平6-340835号公報、特公平7-47355号公報に開示されている記録液では、いずれも、記録ヘッドの吐出口部分において、空気との接触による記録液中の水分の蒸発に伴い樹脂微粒子の造膜が開始され、目詰まりが発生するため、記録液を安定して吐出することは不可能であった。また、これらの記録液は、記録紙纖維への毛細管現象による記録液の滲みを完全に防ぐことはできず、高画質画像を提供することは不可能であった。さらに、これらの記録液は、記録紙内部への浸透を完全に防ぐことができず、画像の高濃度化と高画質化に限界があった。また、耐水性についても同様に限界があった。さらに、吐出口での目詰まりを回避するために、上記従来開示の記録液を水で希釀すると、希釀前と比べて、同一体積の液滴中に含まれる樹脂微粒子の含有量、即ち、画像形成に寄与する樹脂固形分含有量が減少し、画像濃度が著しく低下し、高画質な画像を提供することが不可能であった。即ち、以上開示

の記録液では、高濃度で高画質の画像を提供することと吐出口での目詰まりを回避することとの両立は不可能であった。また、特開平10-305570号公報には、水溶性の紫外線感応型染料を用いこれに光(紫外線)を照射、不溶化し定着する技術が開示されているが、染料が使用されるために十分な耐水性、耐光性は得られなかった。さらに、色剤である染料自体に光を作用させるため、得られるカラー画像の発色がその後の太陽光などの自然暴露により経時的に変化しやすかった。また、特開平10-88045号公報及び特開平10-88056号公報に開示されている記録液では、樹脂微粒子の高含有量化(樹脂固形分高含有化)による画像の高濃度化及びそれによる高画質化の達成と吐出口での目詰まり回避の両立は可能となったが、実際に使用されるインクプリンタを用いて多数枚の画像を記録する場合には吐出安定性にお改良の余地があった。

【0005】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、高い画像濃度を有し、記録紙上での滲みや浸透のない耐水性に優れた画像を提供することが可能で、且つ吐出安定性に優れたインクプリンタ用記録液を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該記録液を用いた画像記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成可能な本発明の記録液は、着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子及び光硬化型樹脂を含有することを特徴とする。

【0007】

また、本発明は、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、上記の記録液を用いることを特徴とする。この画像記録方法において、記録体として普通紙を用いることが可能である。

【0008】

本発明によれば、記録液中に、非光硬化型樹脂微粒子と光硬化型樹脂という少なくとも2種類の樹脂を含有することにより、高濃度の画像の達成と吐出口あるいは開口部での目詰まり回避の両立が可能になる。

【0009】

これは以下の理由によると考えられる。光硬化型樹脂は基本的に、外部から光を照射しないと硬化しないため、記録ヘッド吐出口に光を照射しないようにすれば、この部分では硬化反応による造膜が開始されない。よって、目詰まり発生が抑制される。また、記録液の全部の樹脂をこの光硬化型樹脂にすると、紙上での膜化とそれによる画像形成に多大の光エネルギーと硬化時間を有するが、本発明では非光硬化型樹脂も使用しているため、記録ヘッド吐出口での目詰まり抑制と迅速な画像形成の両立を達成した。

【0010】

この光硬化型樹脂は水溶性樹脂でも水性エマルジョンでもよいが、水性エマルジョンの場合には樹脂微粒子の形態で記録液中に存在する。記録液中に2種類以上の樹脂微粒子が含まれると、記録液中で、ある樹脂微粒子の周囲（最近接配位位置）にこの樹脂微粒子と同種の樹脂微粒子が存在する確率が減少する。これにより同種樹脂微粒子同士の接近及び衝突確率が減少し、同種樹脂微粒子同士の接近から衝突、融着を経て、造膜に至る一連のプロセスが阻害され（配位効果）、目詰まりが防止される。また、記録液中に同種樹脂微粒子のみが存在する場合より、異種樹脂微粒子が存在する場合の方が粒子間引力が働きにくくなる（反発力が働き易くなる）ので、互いに樹脂微粒子の接近が妨げられ、樹脂微粒子同士の衝突確率が減少し（粒子間反発力効果）、このため上記と同様樹脂微粒子同士の接近から衝突、融着を経て、造膜に至る一連のプロセスが阻害され、目詰まりが防止される。さらに、目詰まり防止に関しては、同種微粒子間の粒径及び形状等の差より異種微粒子間の粒径及び形状等の差の方が大きいと考えられ、ある樹脂微粒子の周囲に、この樹脂微粒子の粒径、形状等と大きく異なる粒径、形状等を有する異種の樹脂微粒子が存在することによって、同程度の粒径、形状等を有する微粒子のみが存在する場合と比べて、同種、異種の樹脂微粒子同士の接近が妨害され（幾何構造効果）、上記と同様に目詰まりが防止されるとも考えられる。上記総合効果により、樹脂微粒子同士の接近が顕著に抑制されるので、記録液中に含まれる樹脂微粒子の総合含有率を上げることができ、ひいては一滴の液槽中の樹脂微粒子（固形分）の含有量を増やすことができ、高画像濃度の画像を形成す

ることが可能になる。

【0011】

光硬化型樹脂が水溶性である場合には、この樹脂は記録液中に溶けるため、光硬化型樹脂が水性エマルジョンである場合の記録液中の樹脂含有率と同様の樹脂含有率にしたとき、画像の高濃度化を達成しつつ、溶けた光硬化型樹脂が記録液に含まれる樹脂微粒子の数自体を減らすことができ、衝突確率が低下し、樹脂微粒子が1種類であっても目詰まり防止が可能となる。また、溶けた光硬化型樹脂が非光硬化型樹脂微粒子の間に入り、樹脂微粒子の接近を防止するので、目詰まりを防止できる。好ましくは樹脂微粒子が2種以上である。

【0012】

さらに、着色剤は、顔料、染料等その種類を問わない。顔料の場合、吸収した光エネルギーを結晶格子振動で緩和できるため、耐光性に優れるという点で有利である。

【0013】

以上の各構成要素の総合的な作用により、記録液の滲みや浸透が防止され、樹脂とその中に閉じ込められた着色剤とからなる、高画像濃度で且つ高い耐水性の画像を、紙等の記録体上に形成することが可能になる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明の記録液は、着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子および光硬化型樹脂を含有する。

【0016】

本発明において、樹脂微粒子とは、一般的にエマルジョンと呼ばれる分散質としての樹脂微粒子のことを意味し、この樹脂微粒子の水分散液は、全体として、樹脂微粒子(分散質)と水(分散媒)との二相からなる。

【0017】

また、非光硬化型樹脂とは、その構造の中に紫外線、可視光、電子線などの光

照射により硬化反応が開始/促進される機構(メカニズム)を有していない樹脂を意味する。さらにまた、光硬化型樹脂とは、その構造の中に、電子線などの光照射(電磁波照射を含む)により硬化反応が開始/促進される機構(メカニズム)を備えている樹脂を意味する。プリンターにおける照射光源の具備が機械的に容易であることから、光硬化型樹脂は紫外線硬化型樹脂又は可視光硬化型樹脂であることが好ましい。

【0018】

本発明に用いる非光硬化型樹脂微粒子には、自己架橋性の樹脂と、架橋剤の作用により架橋する非自己架橋型架橋性樹脂と、非架橋性樹脂がある。自己架橋性の樹脂微粒子として、アクリルシリコーン系樹脂微粒子、アクリルアミド系樹脂微粒子等を挙げることができ、この中では、高速画像形成に適する高速造膜性及び形成された膜の強さの観点から、着色剤を閉じ込めた強固なシロキサン架橋膜を迅速に形成可能なアルコキシシリル基含有アクリルシリコーン系樹脂微粒子が好ましい。アルコキシシリル基含有アクリルシリコーン系樹脂微粒子のアルコキシシリル基のアルキルは、好ましくは炭素数が1個～3個のアルキルであり、より好ましくは炭素数が1個～2個のアルキルである。アクリル骨格としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル等をモノマーとする重合体及び共重合体を挙げることができる。

【0019】

非架橋性の樹脂微粒子及び非自己架橋型架橋性樹脂微粒子としては、フッ素系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、酢酸ビニル系樹脂微粒子、塩化ビニル系樹脂微粒子、スチレン-ブタジエン重合体系樹脂微粒子、ポリウレタン系樹脂系樹脂微粒子、ポリスチレン系樹脂微粒子、酢酸ビニル

ーアクリル共重合体系樹脂微粒子、酢酸ビニルーアクリルアミド共重合体樹脂微粒子、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂微粒子、エポキシ樹脂系樹脂微粒子、ポリアミド樹脂系樹脂微粒子、及びシリコーン系樹脂微粒子等を挙げることができる。上記のうち、フッ素系樹脂微粒子に関しては、特に、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子などが有用である。より具体的には、フルオロオレフィン単位およびビニルエーテル単位から構成される含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子が効果的に使用できる。ここでフルオロオレフィン単位は、 $-CF_2$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CFC1-$ から選ばれた化合物である。またビニルエーテル単位は、 $-CH_2CH(OCH_3)-$ 、 $-CH_2CH(OC_2H_5)-$ 、 $-CH_2CH(OC_3H_7)-$ 、 $-CH_2CH(OC_4H_9)-$ 、 $-CH_2CH(OC_5H_{11})-$ 、 $-CH_2CH(OCH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_2H_4OH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_3H_6OH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_4H_8OH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_5H_{10}OH)-$ 、 $-CH_2CH(OCH_2COOH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_2H_4COOH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_3H_6COOH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_4H_8COOH)-$ 、 $-CH_2CH(OC_5H_{10}COOH)-$ 、 $-CHCH_3C(H)(OCH_3)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_2H_5)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_3H_7)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_4H_9)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_5H_{11})-$ 、 $-CHCH_3CH(OCH_2OH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_2H_4OH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_3H_6OH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_4H_8OH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_5H_{10}OH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OCH_2COOH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_2H_4COOH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_3H_6COOH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_4H_8COOH)-$ 、 $-CHCH_3CH(OC_5H_{10}COOH)-$ 等である。

【0020】

また共重合体の種類としては、フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位を完全に交互に組合せた交互共重合体が好ましい。

【0021】

本発明の記録液に含まれる非光硬化型樹脂微粒子は、単独でも2種以上の樹脂を組み合わせてもよいが、2種以上の樹脂の組み合わせであることが好ましく、3種以上であることがより好ましい。記録液に含まれる樹脂微粒子の種類の上限値は特にないが、各樹脂微粒子の形状、大きさが一定で、且つその形状を球形と仮定した場合、粒子を最密充填した時の最近接粒子数（配位数）、即ち、ある粒子と接触状態で存在する粒子の数は12となる。従って、樹脂微粒子の種類の上限の最適値は12と考えられ、さらに確率的な振れの幅を考慮すれば、樹脂微粒子の種類の上限は18種類（12種類+6種類）とすることが好ましい。以上よ

り、本発明における記録液中に含有される樹脂微粒子の種類は、配位効果による同種樹脂微粒子同士の接近及び衝突確率減少の観点からは、好ましくは2種類以上18種類以下であり、より好ましくは3種類以上12種類以下である。3種類以上とすることにより目詰まり発生への防止効果がさらに一層顕著になる。本発明では、樹脂を構成するモノマーが同じであっても、変性の仕方等の違いにより樹脂微粒子又はその分散液の特性、即ち、最低成膜温度、ガラス転位点、イオン性、pH、及び重量平均分子量等のいずれか1つ以上が異なれば別の種類の樹脂微粒子と考える。

【0022】

2種以上の非光硬化型樹脂微粒子の組み合わせは任意であるが、少なくとも1種が自己架橋性の樹脂微粒子であることが好ましい。各樹脂による膜形成プロセスに時間的な差を生じさせると共に組成的な相違により膜を形成しにくくさせ、これにより目詰まり、即ち、記録ヘッド吐出口部での膜形成を防止するという観点から、自己架橋性の樹脂微粒子と非架橋性の樹脂微粒子とで構成されることがさらに好ましい。

【0023】

また、記録液が自己架橋性樹脂微粒子を含む2種の非光硬化型樹脂微粒子を含有する場合、非光硬化型樹脂中の自己架橋性樹脂微粒子の含有率は、90乃至5重量%の範囲が好ましい。さらに、記録液がn（nは3以上の整数）種類以上の非光硬化型樹脂微粒子を含む場合、非光硬化型樹脂中に含まれる各樹脂微粒子の含有割合は、所望の特性を最大限に実現するため適宜に選択されるが、 $2/n$ から $0.1/n$ 重量%の範囲にあることが好ましく、特に自己架橋性の樹脂微粒子については、 $2/n$ から $0.4/n$ 重量%の範囲にあることがより好ましい。

【0024】

本発明に用いる各脂微粒子の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。樹脂微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満だと造膜性が悪く、また $5\mu\text{m}$ を超えると光学濃度（画像濃度）が低下する。

【0025】

本発明の記録液に含まれる光硬化型樹脂は、紫外線硬化型樹脂でも可視光硬化型樹脂でもよく、具体的には、水溶性樹脂と水性エマルジョンが挙げられる。水溶性樹脂としては、アルカリ金属スルホン酸塩基を有するウレタンアクリレート系樹脂、カルボン酸の有機アミン塩基を有するウレタンアクリレート系樹脂、カルボキシル基含有エポキシアクリレート系樹脂、四級アンモニウム塩基を有するエポキシ(メタ)アクリレート系樹脂、ポリオキシメチレンアクリレート/親水性ビニルモノマー系樹脂等を挙げることができる。水性エマルジョンとしては、側鎖に光重合性アクリレート基含有ポリウレタン系樹脂、乳化剤を用いることなく自然に乳化した自己乳化型カルボキシル基含有不飽和樹脂、乳化剤を用いて乳化させた強制乳化型(メタ)アクリレート共重合物系樹脂等を挙げができる。

【0026】

これら水溶性樹脂と水性エマルジョンは、別々に用いてもよいし、あるいは一緒に用いてもよい。

【0027】

また、本発明において、記録液の全量に対する非光硬化型樹脂微粒子固形分と光硬化型樹脂固形分の合計含有率は十分な画像の光学濃度及び吐出安定性を得るには、5～95重量%であることが好ましく、15～90重量%の範囲であることがより好ましく、20～80重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0028】

さらに、非光硬化型樹脂と光硬化型樹脂の合計に対する光硬化型樹脂の含有率は10～90重量%であることが好ましく、20～80重量%であることがより好ましい。

【0029】

本発明において、着色剤としては、主溶媒である水との親和性がよいもの、均一に分散できるものが使用でき、具体的には、顔料、水溶性染料、分散染料が用いられる。

【0030】

本発明に用いることのできる顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、白黒用としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラックが挙げられる。

ポンブラック (C. I. ピグメントトップブラック7) 類、アニリンブラック (C. I. ピグメントブラック1) 等の有機顔料が挙げられる。さらに、カラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42、53、55、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C. I. ピグメントバイオレット1、3、5:1、16、19、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16等の顔料がある。記録液中に含まれる顔料の含有率は、1~50重量%が好ましいが、1.5~40重量%がより好ましい。これらの顔料をより均一に分散するためには、場合によって超音波あるいはボールミル等で分散処理してもよい。また、顔料は水系顔料分散物の形で記録液に添加されてもよい。

【0031】

本発明に用いることのできる水溶性染料としては、直接染料、酸性染料等が挙げられ、例えば、C. I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199、C. I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101、C. I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、144、161、163、C. I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、201、202、244、251、280、C. I. アシッドブラック7、24、29、48、C. I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、C. I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、44、49、50、61、110、174、218、C. I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、80、106、1

12、120、205、230、271、280等が挙げられるが、これらに限定されない。記録液中に含まれるこれらの染料の含有率は、染料の種類、溶媒成分の種類、記録液に対して要求されている特性等に依存して決定されるが、一般には、0.2~45重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が良い。染料は染料水溶液の形で記録液に添加されてもよい。

【0032】

本発明に用いる水には、イオン交換水、超純水、蒸留水、限外濾過水等を使用することが好ましい。

【0033】

その他、必要に応じて、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等のpH調節剤、防カビ、防腐、防錆等の目的で安息香酸、ジクロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸等を記録液に添加してもよい。

【0034】

さらに必要に応じて、ジエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン等の温潤剤等の各種一般添加剤を記録液に加えてよい。

【0035】

本発明の記録液は、記録液の液滴をヘッドから吐出させて紙（例えば、普通紙）等の記録体上に画像を記録する画像記録方法に使用することができる。この画像記録方法において、記録体に紫外線、可視光等の光を照射することが好ましい。このとき光が記録ヘッド（又は開口部）に照射されないようにする。

【0036】

また、本発明の記録液はインクジェット記録やアコースティックインクプリントィング(Acoustic Ink Printing)方式の記録のみならず、静電吸引方式の画像記録等に適宜使用可能である。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

(実施例1)

記録液は以下のようにして作成した。ジメチルキナクリドン系顔料（ピグメン

トレッドー122) 水分散液(固体分=31%、大日精化工業製、商品名:EP-1000)35重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子(平均粒子径=0.1~0.2μm)を含む樹脂分散液(固体分=31%、三洋化成工業社製、商品名:SW-131)27重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子(平均粒子径:0.15μm)を含む樹脂分散液(固体分=50%、旭硝子社製、商品名:FE-3000)17重量部と、水性紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂エマルジョン(固体分=40%、大成化工社製、商品名:WBR-829)21重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料(着色剤)濃度{=顔料固体分×100/記録液(液体)全量}が11重量%、固体分中顔料(着色剤)濃度{=顔料固体分×100/(顔料固体分+樹脂微粒子固体分合計)}が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固体分濃度{=樹脂微粒子固体分合計×100/記録液全量}が25重量%の記録液を得た。

【0038】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像が形成された表面側から測定した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値であった。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0039】

一方、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性の評価を次のように行った。内径1.5mmの注射器の先に内径4.20μmの標準注射針(岩下エンジニアリング製)をセットし、この注射器の中に記録液を10ml吸入した。次いで、注射器の上部を密閉し注射針からの記録液の滴下を停止させた状態にして、放置した。所定時間経過後、上部を開放し、記録液が継続して注射針から滴下可

能かどうかを調べた。この操作を放置時間を少しずつ延長しながら繰り返し、注射針から記録液が滴下可能であった最長放置時間を目詰まり発生までの余裕時間とした。このようにして測定した本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は240秒と長いものであった。

【0040】

次に、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釀しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部で実用上問題ない僅かな滲みが認められた。

【0041】

引き続いて、市販のインクジェットプリンターに紫外線ランプを取り付け、紙上部へ 100 mJ/cm^2 の強度で紫外線を照射しながらこの記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釀しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットが得られた。

【0042】

さらに、上記バーコーターによるバタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(実施例2)

銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15:3）水分散液（固形分=35%、大日精化工業製、商品名：EP-700）29重量部と、水及びメトキシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径=0.1~0.2 μm ）を含む樹脂分散液（固形分=31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）25重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエスチル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1~0.2 μm ）を含む樹脂分散液（固形分

= 30%、高松油脂社製、商品名：A-215G) 26重量部と、水性紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂エマルジョン（固形分=40%、大成化工社製、商品名：WBR-829) 20重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が10重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が24重量%の記録液を得た。

【0043】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像が形成された表面側から測定した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.5という高い値であった。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0044】

次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は250秒と長いものであった。

【0045】

さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部で実用上問題ない僅かな滲みが認められた。

【0046】

引き続いて、市販のインクジェットプリンターに紫外線ランプを取り付け、紙上部へ100mJ/cm²の強度で紫外線を照射しながらこの記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐

出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットが得られた。

【0047】

ひき続いて、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(実施例3)

ジスアゾ系顔料（ピグメンイエロー12）水分散液（固形分=33%、大日精化工業製、商品名：EP-500）34重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径=0.1~0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分=31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）9重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15μm）を含む樹脂分散液（固形分=50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）5重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19μm）を含む樹脂分散液（固形分=45%、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）6重量部と、水性紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂エマルジョン（固形分=40%、大成化工社製、商品名：WBR-829）46重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が11重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が26重量%の記録液を得た。

【0048】

このようにして作製した光硬化型樹脂リッチな記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像が形成された表面側から測定した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で

塗布したベタ画像の光学濃度は1.4という高い値であった。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0049】

次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は320秒と長いものであった。

【0050】

さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釀しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での実用上問題ない僅かな滲みが認められた。

【0051】

引き続いて、市販のインクジェットプリンターに紫外線ランプを取り付け、紙上部へ 100mJ/cm^2 の強度で紫外線を照射しながらこの記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釀しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットが得られた。

【0052】

ひき続いて、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(実施例4)

銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15:3）水分散液（固形分=35%、大日精化工業製、商品名：EP-700）27重量部と、水及びメトキシ

シリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径 = 0.1 ~ 0.2 μm ）を含む樹脂分散液（固形分 = 31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）18重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエスチル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1 ~ 0.2 μm ）を含む樹脂分散液（固形分 = 30%、高松油脂社製、商品名：A-215G）19重量部と、水性紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂エマルジョン（固形分 = 40%、大成化工社製、商品名：WBR-829）14重量部と、ポリオキシメチレンアクリレート／親水性ビニルモノマー系硬化型水溶性樹脂（アデール社製、商品名K-40）の水溶液（固形分 25%）22重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径 10 μm のメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が9重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が22重量%の記録液を得た。

【0053】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像が形成された表面側から測定した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 という高い値であった。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0054】

次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は 260 秒と長いものであった。

【0055】

さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部で実用上問題ない僅かな

滲みが認められた。

【0056】

引き続いて、市販のインクジェットプリンターに紫外線ランプを取り付け、紙上部へ 100 mJ/cm^2 の強度で紫外線を照射しながらこの記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットが得られた。

【0057】

引き続いて、上記バーコーダーによるバタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(比較例1)

光硬化型樹脂を加えない以外は、実施例1と同様にして、次の記録液を作製した。ジメチルキナクリドン系顔料（ピグメントレッド-122）水分散液（固形分=31%、大日精化工業製、商品名：EP-1000）34重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径=0.1~0.2 μm ）を含む樹脂分散液（固形分=31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）40重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μm ）を含む樹脂分散液（固形分=50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）25重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10 μm のメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が11重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が25重量%の記録液を得た。

【0058】

このようにして作製した記録液について、実施例1と同様に光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通

紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.7 であったが、目詰まり発生までの余裕時間は 80 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、初期印字は可能であったが、印字枚数の増加とともに文字のかすれの発生が一部認められた。

(比較例 2)

光硬化型樹脂を加えない以外は、実施例 2 と同様にして、次の記録液を作製した。銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15 : 3）水分散液（固形分 = 35%、大日精化工業製、商品名：EP-700）27重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径 = $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ）を含む樹脂分散液（固形分 = 31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）36重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径 : $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ）を含む樹脂分散液（固形分 = 30%、高松油脂社製、商品名：A-215G）37重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径 $10 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が9重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が22重量%の記録液を得た。

【0059】

このようにして作製した記録液について、実施例 2 と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.7 であったが、目詰まり発生までの余裕時間は 90 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、初期印字は可能であったが、印字枚数の増加とともに文字かすれの発生が一部認められた。

(比較例 3)

光硬化型樹脂を加えない以外は、実施例 3 と同様にして、次の記録液を作製した。ジスアゾ系顔料（ピグメンイエロー 12）水分散液（固形分 = 33%、大日

精化工業製、商品名：EP-500) 34重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径=0.1~0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分=31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）28重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15μm）を含む樹脂分散液（固形分=50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）17重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19μm）を含む樹脂分散液（固形分=45%、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）20重量部とを搅拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が11重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が27重量%の記録液を得た。

【0060】

このようにして作製した記録液について、実施例3と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.7であったが、目詰まり発生までの余裕時間は130秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、初期印字は可能であったが、印字枚数の増加とともに文字かすれの発生が一部僅かに認められた。

（比較例4）

光硬化型樹脂の代わりに非光硬化型樹脂1種類をさらに加えた以外は、実施例1と同様にして、次の記録液を作製した。ジメチルキナクリドン系顔料（ピグメントレッド-122）水分散液（固形分=31%、大日精化工業製、商品名：EP-1000) 36重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子（平均粒子径=0.1~0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分=31%、三洋化成工業社製、商品名：SW-131）28重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニル

エーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μm）を含む樹脂分散液（固形分=50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）17重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μm）を含む樹脂分散液（固形分=45%、住化エイビース・ラテックス社製、商品名：SN-335）19重量部とを攪拌しながら均一に混合した。その後、この混合液を孔径10 μmのメンブランフィルターにてろ過して、粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が11重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が2.6重量%の記録液を得た。

【0061】

このようにして作製した記録液について、実施例1と同様に光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1 cm²当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6であったが、目詰まり発生までの余裕時間は120秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、初期印字は可能であったが、印字枚数の増加とともに文字のかすれの発生が一部認められた。

【0062】

以上のように、実施例1～4の記録液は、比較例とは異なり、いずれも高光学濃度と目詰まり防止との両立が可能であった。

【0063】

【発明の効果】

本発明は、着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子および光硬化型樹脂を含有するので、高い画像濃度を有し、記録紙上での滲みや浸透のない耐水性に優れた画像を提供する事が可能で、且つ吐出安定性に優れた記録液を提供することができる。また、本発明は、上記利点を有する画像記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い画像濃度を有し、記録紙上での滲みや浸透のない耐水性に優れた画像を提供することが可能で、且つ吐出安定性に優れた記録液及びこれを用いた画像記録方法を提供する。

【解決手段】 着色剤、水、非光硬化型樹脂微粒子、および光硬化型樹脂を含有することを特徴とするインクプリンタ用記録液、並びに、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、記録液として上記インクプリンタ用記録液を用いることを特徴とする画像記録方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号

氏 名 富士ゼロックス株式会社